

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08243407 A**

(43) Date of publication of application: **24 . 09 . 96**

(51) Int. Cl.

B01J 37/02
B01J 23/24
B01J 23/63
B01J 23/74
B01J 27/188
B01J 27/19
C10G 45/08
C10G 49/04

(21) Application number: **07070438**

(22) Date of filing: **06 . 03 . 95**

(71) Applicant: **JAPAN ENERGY CORP**

(72) Inventor: **AMANO TAKUYA**

(54) **PREPARATION OF HYDROGENATED CATALYST**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a preparation process for a hydrogenated catalyst remarkably improved in hydrogenating activity.

CONSTITUTION: A catalyst carrier is impregnated with a

solution containing an organic acid or a polyvalent alcohol, which is burnt at 600°C and lower, and then further impregnated with a solution containing a group VI metal and a group VIII metal in the periodical table, and preferably further an organic acid, and if desired, phosphoric acid, and then burnt at 400-600°C.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-243407

(43) 公開日 平成8年(1996)9月24日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|-------------------------------------|-------|--------|---------------|---------|
| B 0 1 J 37/02 | 1 0 1 | | B 0 1 J 37/02 | 1 0 1 A |
| 23/24 | | | 23/24 | Z |
| 23/63 | | | 23/74 | Z |
| 23/74 | | | 27/188 | Z |
| 27/188 | | | 27/19 | Z |
| 審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 4 頁) 最終頁に続く | | | | |

(21) 出願番号 特願平7-70438

(22) 出願日 平成7年(1995)3月6日

(71) 出願人 000231109

株式会社ジャパンエナジー

東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

(72) 発明者 天野 琢也

埼玉県戸田市新曽南三丁目17番35号 株式

会社ジャパンエナジー内

(74) 代理人 弁理士 並川 啓志

(54) 【発明の名称】 水素化処理触媒の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 水素化活性を著しく高めた水素化処理触媒の製造方法を提供すること。

【構成】 触媒担体に、有機酸または多価アルコールを含む溶液を含浸させ、これを600℃以下で焼成した後、周期律表第6族金属および第8族金属と、さらに好ましくは、有機酸を、また所望によりリン酸とを含む溶液を含浸させ、次いで400～600℃で焼成することからなる水素化処理用触媒の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 触媒担体に、有機酸または多価アルコールを含む溶液を含浸させ、これを600℃以下で焼成した後、周期律表第6族金属および第8族金属と、さらに所望によりリン酸とを含む溶液を含浸させ、次いで400～600℃で焼成することを特徴とする水素化処理触媒の製造方法。

【請求項2】 触媒担体に、有機酸または多価アルコールを含む溶液を含浸させ、これを600℃以下で焼成した後、周期律表第6族金属、第8族金属および有機酸と、さらに所望によりリン酸とを含む溶液を含浸させ、400～600℃で焼成することを特徴とする水素化処理触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、炭化水素油、特に石油留分や残渣油等の水素化処理用触媒の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、炭化水素油の水素添加、脱硫、脱窒素、水素化分解等を行う水素化処理触媒として、アルミナ、チタニア、シリカ、マグネシア等からなる触媒担体にモリブデンやタングステン等の周期律表第6族金属および／またはニッケルやコバルト等の第8族金属を活性金属として担持した触媒が使用されている。

【0003】この種の触媒は適当な硫化処理して用いられ、この時の触媒活性点は担持された活性金属の硫化物表面や結晶エッジに形成されると考えられている。このため、当該金属硫化物が触媒表面上に細かく分散したものが活性点の数が増加し、高い水素化活性を有することが知られている。すなわち高い水素化活性を有する触媒を得るには金属硫化物を高分散させる必要があるが、金属硫化物の分散状態は硫化処理前の金属酸化物の分散状態に依存しているので、活性金属を高分散状態で触媒担体に担持することが不可欠とされている。

【0004】従来、水素化処理触媒は、触媒担体に活性金属を含有する担持液を含浸させた後、400℃以上で焼成することにより製造されている。しかし、この担体を構成するアルミナはバルク状で存在し、細孔内壁表面はアルミナの1次結晶に由来する数種類の結晶面がアトラランダムに存在している。各結晶面はそれぞれ異なる表面エネルギーを有し活性金属との親和性が異なるため、このような表面状態で活性金属を担持すると特定の結晶面のみに高い吸着が生じ、担体表面上に高分散に担持することは困難である。

【0005】最近、この分散性を高めるため、活性金属を含む液に含窒素有機化合物(ニトリロ酢酸、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン)を錯化剤として加えた担持液をアルミナ担体やシリカ担体を含浸させた後、200℃以下で乾燥させる方法が提案されている

(特開昭61-114737号公報)。この方法により調製された触媒は、上記の従来方法で調製される触媒よりも高活性を示すことが知られている。

【0006】また、活性金属を担持し、これを200℃未満で乾燥し、次いで有機酸を添加し、200℃未満で乾燥させる方法が提案されている(特開平4-166233号公報および特開平4-244238号公報)。

【0007】さらに、本発明者は、活性金属と有機酸を含む担持液を担体を含浸させた後、乾燥または焼成し、次いでこれに有機酸または多価アルコールを含浸させ、乾燥或いは焼成する方法を提案した(特開平6-339635号および特願平5-306051号明細書)。

【0008】一方、地球の環境に対する問題意識の高まりや原油の重質化にともない、従来にまして過酷な水素添加、脱硫、脱窒素、水素化分解等が要求され、この要望を満たすために、さらに水素化活性が高められた触媒が要求されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記課題を解決しようとするもので、本発明の目的は水素化活性を著しく高めた水素化処理触媒の製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記目的を達成するために、鋭意、研究を進めた結果、担体に有機酸または多価アルコールを含浸し、これを600℃以下で焼成すると、驚くべきことに、担体表面が改質されて、これに活性金属を高分散状態で担持でき、水素化活性を著しく向上できることを見出した。

【0011】本発明はかかる知見に基づきなされたもので、本発明は触媒担体に、有機酸または多価アルコールを含む溶液を含浸させ、これを600℃以下で焼成した後、周期律表第6族金属および第8族金属と、さらに好ましくは、有機酸を、また所望によりリン酸とを含む溶液を含浸させ、次いで400～600℃で焼成することからなる水素化処理用触媒の製造方法である。

【0012】上記本発明で使用する触媒担体としては、一般の水素化処理用触媒に用いられる担体であるアルミナ、シリカーアルミナ、シリカ、チタニア、マグネシア等の多孔性無機酸化物を用いることができる。この触媒担体は、アルミナ単独、あるいはアルミナを主体としたものが好ましく、表面積が200～350m²/g、窒素吸着法による平均細孔直径が50～150Åおよび細孔容積が0.4～1.2ml/gのものが、特に好適である。

【0013】本発明においては、上記触媒担体に、先ず、有機酸または多価アルコール含有溶液を含浸させるが、この場合の有機酸としてはクエン酸、リンゴ酸、酒石酸、マロン酸、炭酸エチレン、酢酸、メトキシ酢酸等、多価アルコールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール等、水ある

いはメタノールまたはエタノール等の水溶性有機溶媒に溶解するものを使用することが好ましい。有機酸または多価アルコールの含浸量は活性金属の総モル量に対し0.1~2.0モル量が好ましく、この量を、当該触媒担体が吸収できる量の水、メタノールまたはエタノール等の水溶性有機溶媒或いは水とこの溶媒との混合溶剤に溶解し、触媒担体をゆるく攪拌しながら、前記溶液をスプレーして含浸させるとよい。

【0014】次に、上記の有機酸または多価アルコールを含浸させた触媒担体は、好ましくは、割れを少なくするために、一旦、110~150℃で、4~12時間乾燥させ、600℃以下、好ましくは、400~600℃、特に好ましくは、450~550℃で焼成される。なお、600℃以上で焼成すると水素化活性が著しく低下するので焼成温度は600℃以下とすべきである。焼成時間は、焼成温度を勘案して、1~4時間の範囲で適宜選択すれば良い。

【0015】この焼成により表面が改質された担体に活性金属を担持する。この活性金属のうち、周期律表第6属金属としてはモリブデンあるいはタングステンが、第8属金属としてはコバルトあるいはニッケルが好適に用いられる。これらの金属は、酸化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、塩化物、アンモニウム塩の形態のものを、いずれか1種、或いは2種以上の組み合わせで用いることができ、水素化処理触媒として一般的に採用されている担持量、すなわち酸化物換算で周期律表第6属金属は5~30重量%、第8属金属は2~10重量%担持することが好ましい。

【0016】リンは活性金属に対し安定剤として作用していると推定され、リンを担持することにより、さらに活性等の触媒性能に向上が認められる。この場合のリンは、酸化物換算で0.1~5重量%担持することが好ましく、リンの供給原料としては正リン酸等の各種リン酸を使用することができる。

【0017】これらの金属、あるいはリンを含有する溶液を担持液として用意し、これを上記の表面改質担体に含浸させて担持するが、この場合、この担持液に有機酸または多価アルコールを加えると、有機酸あるいは多価アルコールが活性金属に対し配位子として作用し錯体を形成して含浸液を安定化させ、担体表面に高分散状態で担持できるため、特に好ましい。この場合の有機酸あるいは多価アルコールとしては上述した化合物の中から適宜選定するとよいが、表面改質に用いた化合物と同じものを用いると、装置等が簡便となり好ましい。担持液に添加される有機酸は活性金属の総モル量に対し0.1~2.0モル量添加することが好ましい。

【0018】これらの活性金属あるいはリンさらには有機酸または多価アルコール等は、所定量を、表面改質担体が吸収できる量の水または前述した水溶性有機溶媒あるいはこの水溶性有機溶媒と水との混合溶媒等に溶解

し、当該担体をゆるく攪拌しながら、前記溶液をスプレーして含浸させ、110~150℃で、4~12時間乾燥させて、担持する。

【0019】上記のようにして活性金属等を担持した担持物を400~600℃、好ましくは450~600℃で焼成する。400℃以下では、担持液中の非金属イオンや化合物が残存して活性を低下させるという問題があり、また600℃以上では水素化活性が顕著に低下するため、400~600℃の温度範囲で適宜選定すべきである。この場合の焼成時間は、焼成温度を勘案して、1~4時間の範囲で適宜選択すれば良い。

【0020】このようにして得られる触媒は、炭化水素類の水素化脱硫、水素化脱窒素、水素化分解あるいは水素化精製に用いられ、特に、軽油留分の深度脱硫に好適である。

【0021】

【発明の効果】本発明の方法で調製した触媒は、活性が極めて高く、炭化水素油の過酷な脱硫や脱窒素等の高度な水素化処理ができるという格別の効果を奏する。

【0022】

【実施例】

(触媒調製) 比表面積240m²/g、平均細孔直径75Å、細孔容積0.616ml/gのγ-アルミナ担体150gに、表1に記載した担体表面改質剤としての有機酸または多価アルコールを含浸させ、130℃で20時間乾燥し、さらに、該乾燥物を550℃で30分間焼成した。

【0023】次に、モリブデン酸アンモニウム36.06g、硝酸コバルト23.1g、85%リン酸14.58gを水に溶解した担持液150mlを、上記表面改質担体および比較のための表面改質を行わなかったγ-アルミナ担体に含浸させ、130℃で20時間乾燥し、さらに、該乾燥物を500℃で30分間焼成して、触媒A、B、C、D、Eを調製した。これらの触媒のモリブデンの含有量は酸化物換算で15重量%、コバルトの含有量は酸化物換算で3.8重量%、リンの含有量は酸化物換算で4.6重量%であった。

【0024】さらに、上記で調製した表面改質担体およびγ-アルミナ担体に、モリブデン酸アンモニウム36.06g、炭酸コバルト13.07g、85%リン酸14.58g、クエン酸30gを水に溶解した担持液150mlを含浸させ、130℃で20時間乾燥し、さらに、該乾燥物を550℃で30分間焼成し、触媒F、G、H、I、Jを調製した。これらの触媒のモリブデンの含有量は酸化物換算で15重量%、コバルトの含有量は酸化物換算で3.8重量%、リンの含有量は酸化物換算で4.6重量%であった。

【0025】

【表1】

| 表面改質剤 | 含浸量(g) | 触 媒 |
|-----------|--------|------|
| マロン酸 | 10.4 | A, F |
| クエン酸 | 21.0 | B, G |
| エチレングリコール | 6.2 | C, H |
| 酒石酸 | 15.0 | D, I |
| な し | — | E, J |

【0026】(活性テスト) 上記で調製した触媒および水素化活性の基準として市販触媒(モリブデン: 酸化物換算で15重量%、コバルト: 酸化物換算で3.8重量%、リン: 酸化物換算で4.6重量%)を用いて表2の性状を有する中東系直留軽油を用いて、表3の条件で触媒活性テストを行った。

【0027】

【表2】

| | |
|------------|--------|
| 比 重(15/4℃) | 0.8512 |
| 硫 黄(wt%) | 1.55 |
| 窒 素(wtppm) | 95 |
| 蒸留性状/℃ | |
| I B P | 219.5 |
| 10%留出点 | 272.5 |
| 50% " | 300.0 |
| 90% " | 337.0 |
| E P | 348.5 |

| 触 媒 | A | B | C | D | E | F | G | H | I | J |
|--------|---|---|---|---|---|----|----|----|----|---|
| 温度差(℃) | 8 | 6 | 7 | 5 | 0 | 10 | 10 | 15 | 10 | 7 |

【0031】以上の結果から、触媒担体を表面改質した後、活性金属等を担持する本発明の方法で調製した触媒※

* 【0028】

【表3】

| | |
|-----------------------------|---------------|
| 触媒量(ml) | 10 |
| 液空間速度(hr ⁻¹) | 3.0 |
| 反応水素圧力(kg/cm ²) | 30 |
| 反応温度(℃) | 320, 340, 360 |
| 水素/油流量比(Nℓ/ℓ) | 100 |
| 通油時間(hr) | 44 |

【0029】水素化脱硫活性は、生成油の硫黄分が0.04wt%となる反応温度と市販触媒での生成油の硫黄分が0.04wt%となる反応温度との間の温度の低下分、即ち温度差で示した。なお、これらの反応温度は反応速度定数と反応温度の逆数よりなるアレニウスプロットから求めた。また、脱硫反応速度定数は脱硫反応速度が原料の直留軽油の硫黄濃度の1.5乗に比例するとして算出した。得られた結果を表4に併せて記載した。

【0030】

【表4】

※は、水素化活性が極めて高くなることがわかる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

B01J 27/19

C10G 45/08

49/04

識別記号

庁内整理番号

9547-4H

9547-4H

F I

C10G 45/08

49/04

B01J 23/56

技術表示箇所

B

Z